

СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

## (19) SU (11) 1775491 A1

Report of EP 05 10 93 93.2, Your Ref.: 8040067 EP01

(51)5 C 23 C 16/18

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ ПРИ ГКНТ СССР

## ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

EGESCICIARAS ARTENTIO - FILLESSAN BIESTICIOTERA

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

1

(21) 4766592/26

(22) 08.09.89

(46) 15.11.92. Бюл. № 42

(71) Бориславский филиал Государственного научно-исследовательского и Проектного института хлорной промышленности

(72) В.Ф.Кочубей, А.П.Гаврилив, И.М.Гутор, Ю.Я.Ван-Чин-Сян, Ю.Л.Бирковый и Т.И.Цьодковский

(56) Разуваев Г.А. и др. Металлоорганические соединения в электронике, М.: Наука, 1972, с.311-315.

Новьянцева Т.Д. и др. Влияние физикохимических условий выращивания на морфолигию кристаллов ZnO. — Неорганические материалы, т.8, 1972, с.488.

Smith Frank I.I. Metalorganic chemical vapor deposition of oriented ZnO films over large areas. – Appl. Phys. Litt. 1983, v.43. N 12, p.1108–1110.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОК ОКИСИ ЦИНКА

(57) Использование: для полупроводниковых устройств. Сущность изобретения: пленки получают термическим разложением диметил- или диэтилцинка в присутствии окислителя, в качестве которого применяют водород-кислородную смесь и процесс проводят в режиме ее горения при давлении паров 60–80 мм рт.ст. и температуре подложки 20–50°С, 1 табл.

Изобретение относится к электронике и может быть использовано для создания электронных полупроводниковых устройств.

Существующие способы получения пленки окиси цинка не позволяют выращивать их с высокой скоростью роста, хорошей однородностью.

Известен способ получения тонких пленок окиси цинка термическим разложением различных цинкорганических соединений. При таком способе получения тонких пленок окиси цинка рост полупроводникового слоя происходит медленно, с невысокой степенью совершенства из-за внедрения углерода в растущий полупроводниковый слой. Согласно способа пленки окиси цинка получают реакцией гидролиза хлористого цинка в паровой фазе. Диапазон температур 750—1200°С. Однако данный способ не позволяет получать пленки окиси цинка высокой степени совершенства и с большими скоростями роста.

Известен способ получения пленок окиси цинка химическим осаждением с газовой фазы, выбранный нами в качестве прототипа. В данном способе используется реакция диметилцинка с кислородом при атмосферном давлении. Высокие скорости осаждения были получены при температуре 200–500°С. Сущность метода состоит в том, что потоки высокочистого азота насыщают парами диметилцинка, смешивают с кисло-

родом над подложкой. Пленки толщиной 0,2-2.0 мкм осаждали на отполированное кварцевое стекло, кремниевые (100) подложки. Применение диэтилцинка вместо диметилцинка в этом аппарате дало нулевую величину скорости осаждения при всех температурах и скоростях потоков.

Целью изобретения является увеличение скорости роста пленок, их однородности, снижение энергетических затрат.

Поставленная задача достигается тем, что пленки окиси цинка получают путем осаждения из газовой фазы разложением алкилпроизводных цинка в режиме горения водород-кислородной газовой смеси.

Процесс ведут с использованием диметил- или диатилцинка при температуре подложки 20-50°С, давлении 60-80 мм рт.ст.

Существенными отличительными признаками способа являются проведением процесса при низких температурах 20—50°С, что предотвращает термическую деформацию подложек, уменьшает термодиффузию примесей в слой получаемой пленки окиси цинка; использование в качестве окислителя водород-кислородной смеси при низком давлении.

Реакцию проводят в горизонтальной кварцевой трубе с внешним обогревом. Используют предварительно приготовленную смесь алкилпроизводных цинка с водородом и кислород. Дэвление в реакторе составляет 60-80 мм рт.ст. С помощью генератора искрового разряда зажигают реакционную смесь внутри реактора. Вследствие прохождения реакции окисления на поверхности пластин осаждается слой окиси цинка. Время реакции составляет десятые доли секунды. Поскольку пленка окиси 40 цинка образуется за счет энергии химической реакции, энергетические затраты при практической реализации предлагаемого

способа существенно ниже, чем в известном.

Учитывая, что процесс протекает при низком давлении, фронт реакции имеет скорость 8—10 м/сек, а рабочий цикл завершается немедленной эвакуацией продуктов реакции из реакционного объема, температура образцов изменяется всего на 5—10°С.

Пример. В кварцевом реакторе диаметром 92 мм с кремниевыми подложками, при температуре 50°С создают разрежение  $10^{-1}-10^{-2}$  мм рт.ст. Затем вводят газовую смесь, содержащую 2% диметилцинка, 48% водорода и 50% кислорода, создавая давление в реакторе 70 мм рт.ст. и зажитают смесь. Полученная таким образом пленка окиси цинка на креминиевых подложках имеет толщину 320 Å с неравномерностью по толщине менее 5%.

Исследования проводили как описано в примере. Результаты исследований приведены в таблице.

Из проделанных опытов видно, что оптимальными условиями получения высококачественной пленки окиси цинка являются: концентрация рабочих смесей 2:4% диметил- или диэтилцинка, 46-50% водорода и 50-46% кислорода, давление в реакторе 70 мм рт.ст., температура реактора 50°C.

Формула изобретения

Способ получения пленок окиси цинка термическим разложением алкилпроизводных цинка на подложке в присутствии окислителя, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что, с целью увеличения скорости роста пленок, их однородности, снижения энергетических затрат, в качестве алкилпроизводных цинка и окислителя берут соответственно диметилцинк или диэтилцинк и водород-кислородную смесь и процесс ведут при давлении паров 60-80 мм рт.ст., температуре подложки 20-50°С в режиме горения водород-кислородной смеси;

| Содержание компонента, об. %      |              |      |                | Темпера-                  | Давле-                         | Толіци-            | Примечание    |
|-----------------------------------|--------------|------|----------------|---------------------------|--------------------------------|--------------------|---------------|
| Zn(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | Zn(GH5)2     | H2   | O <sub>2</sub> | тура ре-<br>актора,<br>°С | ние в ре-<br>акторе,<br>мм рт. | на плен-<br>ки в Å | `             |
|                                   |              |      |                |                           | CT.                            | •                  |               |
| 0,5                               |              | 49,5 | 50             | 50                        | 70                             | 80                 | Пленка рыхлая |
| 1,0                               |              | 49,0 | 50             | <b>5</b> 0 ,              | 70                             | .90                | 9 :           |
| 2,0                               | <del>-</del> | 48.0 | 50             | 50                        | 70                             | 320                | · _n_         |
| 2,0                               |              | 48.8 | 50             | 30                        | 70                             | 280                | "             |
|                                   |              |      |                |                           |                                |                    |               |

## Продолжение таблицы

| Содер    | жание ког      | ипонента,      |                | Темпера-                  | Давле-                                | Толщи-             | Примечание       |
|----------|----------------|----------------|----------------|---------------------------|---------------------------------------|--------------------|------------------|
| Zn(CH3)2 | Zn(CjH5)2      | H <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> | тура ре-<br>актора,<br>°С | ние в ре-<br>акторе,<br>мм рт,<br>ст, | на плен-<br>ки в А |                  |
| 2.0      | <b>-</b>       | 60,0           | 38             | 50                        | 70                                    |                    | Наблюдались меха |
| 2.0      |                | 60.0           | 38 .           | 30                        | 70                                    |                    | нические трещины |
| 2,0      |                | 60,0           | 38             | 50                        | 60                                    |                    |                  |
| 2,0      | <b>-</b> ·     | 60.0           | 38             | 50                        | 40                                    |                    | Слабая адгезия   |
| 2.0      | <u></u>        | 48,0           | 50             | 50                        | 100                                   |                    | Механ, трещины   |
| 2.0      |                | 48.0           | 50             | 50                        | 50                                    | 500                | Слабая адгезия   |
| 4,0      | · <del>-</del> | 46.0           | 50             | 50                        | . 70                                  | 500                |                  |
| 4,0      | _              | 46,0           | 50             | 50                        | 100                                   | 600                | Механ. трещины   |
| 4,0      |                | 46,0           | 50             | 30                        | 40                                    | 220                | Слабая адгезия   |
| 4,0      | -              | 60,0           | 36             | 50                        | 70                                    |                    | Трещины на плен- |
| 6,0      | -              | 44.0           | 50             | .30                       | 70                                    |                    | ке<br>_"-        |
| 6,0      | -              | 44.0           | 50             | 50                        | 100                                   |                    | Механ. трещины   |
| 6,0      | -              | 44,0           | 50             | 50                        | 40                                    |                    | Слабая адгезия   |
|          | 2,0            | 48.0           | 50             | 50                        | 70                                    | 420                |                  |
|          | 2,0            | 48.0           | 50             | 50                        | 60                                    | 320                | Слабая адгезия   |
|          | 2,0            | 48.0           | 50             | 30                        | 70                                    | 320                |                  |
|          | 4.0            | 46.0           | 50             | 50                        | 70                                    | 800                |                  |
| -        | 4.0            | 46,0           | 50             | 30                        | 50                                    | 420                |                  |
| *        | 4.0            | 46.0           | 50 -           | 50                        | 60                                    | 520                |                  |
|          | 6,0            | 44.0           | 50             | 30                        | 70                                    |                    | Механ, трещины   |
|          | 6,0            | 44,0           | 50             | 50                        | 70                                    |                    |                  |
|          | 6,0            | 44,0           | .50            | 50                        | 60                                    |                    |                  |
| 2.0      | · -            | 37.0           | 61             | 50                        | 70                                    | 300                | Пленка рыхлая    |
| 4,0      | _              | 39.0           | 59             | 50                        | 70                                    | 450                | _"_              |
| 2,0      | · -            | 44.0           | 54             | 50                        | 70                                    | 310                | <sup>11</sup>    |
| •        |                |                |                |                           |                                       |                    |                  |

## Продолжение таблицы

| Соде                              | ржание кол | понента,       | об. %          | Темпера- Давл             | Давле-                                | Толщи-             | Примечание                    |
|-----------------------------------|------------|----------------|----------------|---------------------------|---------------------------------------|--------------------|-------------------------------|
| Zn(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | Zn(CH5)2   | H <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> | тура ре-<br>актора,<br>°С | ние в ре-<br>акторе,<br>мм рт.<br>ст, | на плен-<br>ки в А |                               |
| 4,0                               | _          | 46,0           | 52             | 50                        | 70                                    | 350                | Пленка рыхлая                 |
| 2,0                               | -          | 49,0           | 49             | 50                        | . 70 ·                                | 320                | Хорошая пленка                |
| 2,0                               | -          | 48.0           | 50             | 50                        | 80                                    | 480                |                               |
| 2,0                               | -          | 48,8           | 50             | 30                        | 80                                    | 470                |                               |
| 4,0                               | -          | 46,0           | 50             | 50                        | 80                                    | 580                |                               |
| 4,0                               | -          | 46,0           | 50             | 30                        | 80                                    | 570                | <u>.</u> .                    |
| 2,0                               | -          | 48,0           | 50             | 50                        | 90                                    | 500                | Механические тре-             |
| 4,0                               | -          | 46,0           | 50             | 30                        | 90                                    | 580                | <sup>_</sup><br>Ш <b>к</b> не |

Редактор В. Трубченко

Составитель В. Кочубей Техред М.Моргентал

Корректор С. Лисина

Заказ 4023

аз 4023 Тираж Подписное ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР 113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., 4/5